

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 161 406 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
21.04.2004 Patentblatt 2004/17

(51) Int. Cl. C07C 17/02

(21) Anmeldenummer: 99952553.8

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP1999/007648

(22) Anmeldetag: 12.10.1999

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 2000/055107 (21.08.2000 Gazette 2000/38)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN(DI)CHLORID (EDC)

METHOD OF PRODUCING ETHYLENE (DI)CHLORIDE (EDC)

PROCEDE POUR PRODUIRE DU (DI)CHLORURE D'ETHYLENE (EDC)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

(74) Vertreter: Dabringhaus, Walter, Dipl.-Ing.  
Patentanwältin  
Molke, Dabringhaus und Partner,  
Rosa-Luxemburg-Strasse 18  
44141 Dortmund (DE)

(30) Priorität: 12.03.1999 DE 19910664

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 026 349 EP-A- 0 471 987  
DE-A- 2 427 045 US-A- 3 941 568  
US-A- 4 554 392

(73) Patentinhaber:  
• Uhde GmbH  
44141 Dortmund (DE)  
• Vinnolit Technologie GmbH & Co. KG  
84504 Burgkirchen (DE)

• DATABASE WPI Section Ch, Week 199608  
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class  
E16, AN 1996-074782 XP002128146 & JP 07  
330839 A (TOSOH CORP), 19. Dezember 1995  
(1995-12-19).  
• PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no.  
462 (C-1247), 8. September 1994 (1994-09-08) &  
JP 06 167365 A (TOSOH CORP), 3. Juni 1994  
(1994-06-03)

(72) Erfinder: BENJE, Michael  
D-64289 Darmstadt (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

P 1 161 406 B1

9

EP 1 181 406 B1

10

über eine Übergangsleitung (5) in ein Steigrohr (6) übergeht, wobei im Steigrohr (6) in Strömungsrichtung zunächst eine Ethyleneinspeisung (10), nachfolgend eine Auflösungszone (12) und daran anschließend Verteilerrohre (14) sind, und einen Bypass (16) zur das Reaktionsmedium aus dem Ausdampfbehälter (2), wobei dieser Bypass (14) mit einer Pumpe (17), einem der Abkühlung dieses Teilstromes dienenden Wärmetauscher (18), einem nachfolgenden Flüssigkeitsstrahlverdichter (19) zur Ansaugung und Einbringung von gasförmigen oder flüssigen Chlor in den Bypass-Strom sowie einer Zuführung in eine Hingleitung (26) mit Verteilerrohren (14) zum Einbringen des Bypass-Stromes in den Hauptstrom ausgestaltet ist.

8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Strömungsweg des Reaktionsmediums zur Erzeugung eines Zwangsumlaufes eine Umwälzeinrichtung und zur Steuerung eine Drosselklappe (22) od. dgl. vorgesehen ist.
9. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung des Durchflusses im Hauptstrom eine Ultraschall-Meßeinrichtung (23) vorgesehen ist sowie eine Steuerung zur Betätigung einer Durchflußregelklappe (22) od. dgl.
10. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß einem Fallrohr (4) wenigstens zwei Steigrohre (5, 6a) mit den erfindungsgemäßen Einbauten zugeordnet ist.
11. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, gekennzeichnet durch eine Mehrzahl von Ausdampfgefäßen (2) mit einem oder mehreren Fall- und Steigrohren (4, 6), wobei dort eine oder mehrere Reaktionszonen (12) in der oder den Umlaufleitungen angeordnet sind.
12. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß jede Einheit aus Ausdampfgefäß (2), Fallrohr (4) und Steigrohr (6) mit Einbauten als Modul ausgebildet ist mit Einrichtungen zur Kopplung wenigstens eines Nachbarmoduls oder mehrerer ausgebildet sind.
13. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß im Bypass (16) ein Mischer mit Wärmetauscher als vorrichtungsmäßige Einheit vorgesehen ist.
14. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet,

daß im Hauptstrom mikroporöse Begasungselemente (10) zur Feinverteilung des einzubringenden Ethylens vorgesehen sind.

15. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionszone (12) strömungsgleichrichtende Einbauten, wie Lottblache (13), Drosselklappen od. dgl., vorgesehen sind.
16. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß vor den Begasungselementen (10) ein Strömungsgleichrichter (9) zur Vergleichmäßigung eines Geschwindigkeitsprofils sowie zur Unterdrückung radialer Geschwindigkeitskomponenten im Hauptstrom angeordnet ist.
17. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung der konzentrierten Chlorsäure in den Hauptumlaufstrom eine Düse im Schlaufenreaktor angeordnet ist.
18. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung kleiner Mengen an vorgewärmtem Stickstoff an einem Verteilerring (28) im Steigrohr (6b) des Schlaufenreaktors Kerzen (29) aus einem rauen, porösen Material, vorzugsweise Keramik oder Sintermetall, vorgesehen sind.

#### Claims

1. Process for producing 1,2-dichloroethane or ethylene (di)chloride (EDC) using a circulating reaction medium and a catalyst, with ethylene and chlorine being supplied to the reaction medium, characterised in that
  - at an upstream location as viewed in the direction of circulation of the reaction medium, ethylene is passed into the circulating medium in such a manner that after passing through a mixing and dissolving zone it is completely dissolved in the stream of reaction medium, and
  - the chlorine is dissolved in a cooled component stream of the reaction medium and then supplied to the principal stream of the reaction medium at a point further downstream,
  - the ethylene (di)chloride being liberated with the aid of the reaction of the chlorine and ethylene, and evaporated by the heat of reaction, is withdrawn as vapour from the reaction vessel, whereas the residue remaining in the evaporation vessel is recirculated back to the reaction zone.

EP 1 161 406 B1

2. Process according to claim 1, characterised in that a medium containing predominantly 1,2-dichloroethane is employed as the reaction medium.

3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that a temperature of 75° to 200° C and a pressure of 1 to 16 bars are adjusted in the mixing and reaction zone and the throughput rate is controlled in such a way that the reaction mixture enjoys a residence time of 1 to 30 seconds in the mixing and reaction zone.

4. Process according to any of the preceding claims, characterised in that the ethylene or chlorine gas is introduced into the reaction medium by means of microporous gas distributing elements so as to generate gas bubbles with a diameter of 0.3 to 3 mm.

5. Process according to any of the preceding claims, characterised in that the EDC formed remains initially in liquid phase and only vaporises at or in the region of the surface of the evaporation vessel, with the cold due to evaporation being compensated by the heat of reaction.

6. Process according to any of the preceding claims, characterised in that the chlorine is separately dissolved in the liquid and added to the reaction medium.

7. Installation for carrying out the process according to any of the preceding claims, characterised by an evaporation tank (2), a downpipe (4) which merges into a riser (6) via an adapter line (5), the riser (6) featuring, in the direction of flow, first of all an ethylene feed (10), then a dissolution zone (12), followed by distribution pipes (14), and by a bypass (16) for the reaction medium from the evaporation tank (2), said bypass (16) being equipped with a pump (17), a heat exchanger (18) which is used to cool said component stream, thereafter a fluid stream compressor (19) for aspirating and introducing gaseous or liquid chlorine into the bypass stream, and also a feed into a ring line (26) with distribution pipes (14) for introducing the bypass stream into the principal stream.

8. Installation according to claim 7, characterised in that provided in the flow path of the reaction medium are a recirculating device for generating a forced circulation and a butterfly valve (22) or the like for control purposes.

9. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that to master the throughflow an ultrasonic metering device (23) is provided in the principal stream, along with a controller for operating a throughflow regulating valve (22) or the like.

10. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that operatively associated with a downpipe (4) are at least two risers (6, 8a) featuring the baffles according to the invention.

11. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised by a plurality of evaporation vessels (2) having one or more downpipes and risers (4, 6), one or more reaction zones (12) being disposed thereat in the circulator line or lines.

12. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that each unit comprising an evaporation vessel (2), downpipe (4) and riser (6) is constructed with baffles as a module, and features devices for coupling at least one neighbouring module or more than one thereof.

13. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that provided in the bypass (16) is a mixer with a heat exchanger constituting a unit of apparatus.

14. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that provided in the principal stream are microporous gas delivery elements (10) for finely distributing the ethylene that is being introduced.

15. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that provided in the reaction zone (12) are flow rectifying baffles such as deflector plates (13), butterfly valves or the like.

16. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that disposed ahead of the gas delivery elements (10) is a flow rectifier (9) for evening out a velocity profile and for inhibiting radial velocity components in the principal stream.

17. Installation according to claim 7 or a following claim, characterised in that a nozzle is arranged in the loop reactor for introducing the concentrated chlorine solution into the principal circulating stream.

13

EP 1 161 406 B1

14

18. Installation according to claim 7 or a following claim, characterized in that plugs (29) of a rough, porous material, preferably a ceramic material or sintered metal, are provided on a distributor ring (28) in the riser (6b) of the loop reactor for introducing small quantities of pre-heated nitrogen.

#### Revendications

1. Procédé de préparation de 1,2-dichloroéthane ou (di)chlorure d'éthylène (EDC) par utilisation d'un milieu de réaction circulant, ainsi qu'un catalyseur, où de l'éthylène et du chlore sont amenés dans le milieu de réaction, caractérisé en ce que
  - en un site en amont vu dans la direction de la circulation du milieu de réaction, est introduit l'éthylène dans le milieu circulant, de sorte qu'il est complètement dissous dans le courant du milieu de réaction après passage d'une zone de mélange et de dissolution, et
  - le chlore est dissous dans un courant partiel refroidi du milieu de réaction et est alors conduit dans le courant principal du milieu de réaction par la suite en amont,
  - où le (di)chlorure d'éthylène, libéré par la réaction du chlore et de l'éthylène, évaporé avec la chaleur de réaction est évacué du récipient de réaction sous forme de vapeur, alors que la partie résiduelle restant dans le récipient de vaporisation est ramené dans la circulation vers la zone de réaction.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme milieu de réaction, un milieu contenant essentiellement du 1,2-dichloroéthane.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on règle dans la zone de mélange et de réaction, une température de 75° à 200° C et une pression de 1 à 15 bar et que la vitesse d'écoulement est réglée de sorte que l'on ait un temps de séjour du mélange réactionnel dans la zone de mélange et de réaction de 1 à 30 secondes.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'introduction de l'éthylène ou du chlore gazeux est réalisée dans le milieu de réaction à l'aide d'éléments microphoniques de distribution des gaz pour produire des bulles de gaz de 0,3 à 3 mm de diamètre.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le EDC formé reste d'abord en phase liquide et ne s'évapore que

à côté ou dans la zone de la surface du récipient d'évaporation, où le froid de l'évaporation est compensé par la chaleur de réaction.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le chlore est séparément dissous dans le liquide et ajouté au milieu de réaction.
7. Dispositif pour réaliser la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par un conteneur, un tuyau de descente (4), qui descend par une conduite de transition (5) un tuyau de montée (8), où dans le tuyau de montée (6) se trouvant, dans la direction du courant, d'abord une alimentation d'éthylène (10), ensuite une zone de dissolution (12) et puis, des tuyaux de distribution (14), et une dérivation (16) pour le milieu de réaction provenant du conteneur d'évaporation (2), où cette dérivation (16) est équipée d'une pompe (17), d'un échangeur de chaleur (18) servant au refroidissement de ce courant partiel, d'un condenseur de jet liquide (19) suivant pour l'admission et l'introduction de chlore gazeux ou liquide dans le courant de la dérivation, ainsi que d'une alimentation dans une conduite circulaire (26) avec tuyaux de distribution (14) pour l'introduction du courant de dérivation dans le courant principal.
8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que dans la voie du courant du milieu de réaction, une direction de circulation est prévue pour produire une circulation forcée, et une soupape d'étranglement (22) ou similaire pour le réglage.
9. Dispositif selon la revendication 7 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce que pour la mesure du débit est prévu dans le courant principal un dispositif de mesure à ultrasons (23), ainsi qu'un réglage pour la mise en marche d'une soupape de réglage du débit (22) ou similaire.
10. Dispositif selon la revendication 7 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce qu'à un tuyau de descente (4) est attribué à au moins deux tuyaux de montée (8, 8a) installés selon l'invention.
11. Dispositif selon la revendication 7 ou l'une des suivantes, caractérisé par une série de conteneurs d'évaporation (2) avec un ou plusieurs tuyaux de descente et de montée (4, 6), où une ou plusieurs zones de réaction (12) sont disposées dans la ou les conduites de circulation.
12. Dispositif selon la revendication 7 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce que chaque unité comprenant un conteneur d'évaporation (2), un tuyau de descente (4) et un tuyau de montée (6) avec